

RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR DISPLAY PANEL SPACER

Patent number: JP11133600
Publication date: 1999-05-21
Inventor: OGASAWARA SHOJI; NAKANO TAKANORI; ENDO MASAYUKI
Applicant: JSR CORP
Classification:
- **International:** G02F1/1339; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/033; G02F1/13; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/033; (IPC1-7): G03F7/033; G02F1/1339; G03F7/004; G03F7/027
- **European:**
Application number: JP19970298329 19971030
Priority number(s): JP19970298329 19971030

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11133600

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive material from which a spacer having excellent rubbing durability, heat-resistant dimensional stability and high strength can be formed without decreasing the voltage holding rate and liquid crystal orienting property. **SOLUTION:** This radiation-sensitive resin compsn. for a display panel spacer contains (A) a copolymer of an unsatd. carboxylic acid and/or unsatd. carboxylic acid anhydride, epoxy group-contg. unsatd. compd. and olefin unsatd. compd. except for the compds. above described, (B) a polymerizable compd. having ethylene type bonds, and (C) a radiation-sensitive polymn. initiator.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-133600

(43)公開日 平成11年(1999)5月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	
G 03 F 7/033		F I
G 02 F 1/1339	5 0 0	G 03 F 7/033
G 03 F 7/004	5 1 1	G 02 F 1/1339 5 0 0
7/027	5 0 1	G 03 F 7/004 5 1 1
		7/027 5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平9-298329	(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成9年(1997)10月30日	(72)発明者	小笠原 昭二 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者	中野 孝徳 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者	遠藤 昌之 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大島 正孝

(54)【発明の名称】 表示パネルスペーサー用感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ラピング耐性に優れ、電圧保持率、液晶配向性を低下させず、耐熱寸法安定性、強度が高いスペーサーを形成できる感光性材料を提供すること。

【解決手段】 [A] 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有不飽和化合物および前記化合物以外のオレフィン系不飽和化合物、の共重合体、[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、ならびに [C] 感放射線重合開始剤を含有する表示パネルスペーサー用感放射線性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] (a1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物、(a2) エボキシ基含有不飽和化合物、および(a3) 前記(a1)および(a2)以外のオレフィン系不飽和化合物、の共重合体、[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、ならびに[C] 感放射線重合開始剤を含有することを特徴とする表示パネルスペーサー用感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶パネルやタッチパネルなどの表示パネル用スペーサーを形成するための材料として好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、液晶パネルには2枚の基板の間隔を一定に保つために所定の粒径を有するガラスピーズ、プラスチックビーズ等のスペーサー粒子が使用されている。これらスペーサー粒子は、ガラス基板上にランダムに散布されるため、有効画素部内に上記スペーサーが存在すると、スペーサーの写り込みがあったり、入射光が散乱を受け液晶パネルのコントラストが低下するという問題があった。これらの問題を解決するためにスペーサーをフォトリソグラフィーにより形成する方法が提案された。この方法によれば、感光性樹脂を基板に塗布し所定のマスクを介し紫外線を照射した後、現像してドット状やストライプ状のスペーサーを形成することができる。これによると有効画素部以外の場所にスペーサーを形成することができ上記問題を解決できる。さらにこの方法だと、セルギャップを感光性樹脂の塗布膜厚によりコントロールできるためギャップ幅のコントロールが容易で、精度が高いという特徴もある。

【0003】 液晶パネルを製造する工程において、基体に感光性樹脂よりなるスペーサーを形成し、ラビングされた配向膜を備えるには、以下の3通りの方法が使用できる。①基体にフォトリソグラフィーによりスペーサーを形成した後、配向膜を塗布、ラビングする。②配向膜を塗布、フォトリソグラフィーによりスペーサーを形成後、配向膜をラビングする。③配向膜を塗布、ラビングした後にフォトリソグラフィーでスペーサーを形成する。①、②においては、スペーサーを形成した後にラビングの工程が入るため、スペーサーがラビングにより基体から剥がれたり、ラビングによりスペーサーが削れたり、配向膜とスペーサーがラビングにより剥がれたりすると表示不良が生じる。②、③の方法だと、配向膜を塗布した後にスペーサーを形成するため、スペーサー形成過程で配向膜を溶解、膨潤させたり、配向膜上に残留物があったりすると液晶配向性に異常が生じる。また、スペーサーは液晶と直接触れるため、イオン性物質や、不純物がスペーサーから溶出すると電圧保持率の低下が生

じる。

【0004】 上述したように感光性樹脂よりなるスペーサーには、ラビングにより表示不良が生じないようラビング耐性が高く、液晶配向不良を生じさせず、電圧保持率を低下させないことが求められている。さらに、液晶パネルやタッチパネル用スペーサーには、熱により形状が変化しないよう耐熱寸法安定性や、液晶パネルにかかる外部圧力により形状が変化しないよう圧縮強度が必要とされる。

10 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 それ故、本発明の目的は、ラビング耐性に優れ、電圧保持率、液晶配向性を低下させず、耐熱寸法安定性、強度が高いスペーサーを形成できる感光性材料を提供することにある。本発明の他の目的および利点は以下の説明から明らかになろう。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、[A] (a1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物(以下、

20 「化合物(a1)」ともいう。)、(a2) エボキシ基含有不飽和化合物(以下、「化合物(a2)」ともいう。)および(a3) 前記(a1)および(a2)以外のオレフィン系不飽和化合物(以下、「化合物(a3)」ともいう。)、の共重合体、[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物(以下、「重合性化合物[B]」ともいう。)、ならびに[C] 感放射線重合開始剤(以下、「重合開始剤[C]」ともいう。)を含有することを特徴とする表示パネルスペーサー用感放射線性樹脂組成物により達成される。

30 【0007】 以下、本発明の感放射線性樹脂組成物について詳述する。本発明の表示パネルスペーサー用感放射線性樹脂組成物は、共重合体[A]、重合性化合物[B]および重合開始剤[C]からなることを特徴とする。

【0008】 共重合体[A]

共重合体[A]は、化合物(a1)、化合物(a2)および化合物(a3)を溶媒中で、重合開始剤の存在下にラジカル重合することによって製造することができる。

【0009】 本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a1)から誘導される構成単位を、好ましくは5～40重量%、特に好ましくは10～30重量%含有している。この構成単位が5重量%未満である共重合体は、アルカリ水溶液に溶解しにくくなり、一方40重量%を超える共重合体はアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎる傾向にある。化合物(a1)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；およびこれらジカルボン酸の無水物が挙げられる。これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸など

が共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性および入手が容易である点から好ましく用いられる。これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0010】本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a2)から誘導される構成単位を、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは20~60重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は得られるスペーサーの強度が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は共重合体の保存安定性が低下する傾向にある。

【0011】化合物(a2)としては、例えばアクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル、 α -エチルアクリル酸グリシル、 α -n-ブロビルアクリル酸グリシル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシルエーテル、m-ビニルベンジルグリシルエーテル、p-ビニルベンジルグリジルエーテルなどが挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシルエーテル、m-ビニルベンジルグリジルエーテルなどが共重合反応性および得られるスペーサーの強度を高める点から好ましく用いられる。これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0012】本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a3)から誘導される構成単位を、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは20~50重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は、共重合体[A]の保存安定性が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は共重合体[A]がアルカリ水溶液に溶解しにくくなる。

【0013】化合物(a3)としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソブロビルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロベンタニルメタクリレート、ジシクロベンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートなどのメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロベンタニルアクリレート、ジシクロベンタオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレートなどのアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレ

ト、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキルエステル；およびスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。これらのうち、スチレン、t-ブチルメタクリレート、ジシクロベンタニルメタクリレート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、1,3-ブタジエンなどが共重合反応性およびアルカリ水溶液に対する溶解性の点から好ましい。これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0014】上記のように本発明で用いられる共重合体[A]は、カルボキシル基および/またはカルボン酸無水物基ならびにエポキシ基とを有しており、アルカリ水溶液に対して適切な溶解性を有するとともに、特別な硬化剤を併用しなくとも加熱により容易に硬化させることができる。

【0015】上記の共重合体[A]を含む感放射線性樹脂組成物は、現像する際に現像残りを生じることなく、また膜べりすることなく、容易に所定パターンのスペーサーを形成することができる。

【0016】共重合体[A]の製造に用いられる溶媒としては、具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；ブロビレングリコールメチルエーテル、ブロビレングリコールエーテル、ブロビレングリコールプロビルエーテル、ブロビレングリコールブチルエーテルなどのブロビレングリコールモノアルキルエーテル類；ブロビレングリコールメチルエーテルアセテート、ブロビレングリコールエチルエーテルアセテート、ブロビレングリコールプロビルエーテルアセテート、ブロビレングリコールブチルエーテルアセテートなどのブロビレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ブロビレングリコールメチルエーテルブロビオネート、ブロビレングリコールエチルエーテルブロビオネート、ブロビレングリコールブロビ

ルエーテルプロピオネット、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネットなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ベンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-ブロボキシプロピオン酸エチル、3-ブロボキシプロピオン酸ブチル、3-ブロボキシプロピオン酸エチル、3-ブロボキシプロピオン酸ブチル、3-ブロボキシプロピオン酸エチル、3-ブロボキシプロピオン酸ブチル、3-ブロボキシプロピオン酸エチル、3-ブロボキシプロピオン酸ブチル、3-ブロボキシプロピオン酸エチル、3-ブロボキシプロピオン酸ブチル、3-ブロボキシプロピオン酸エチル、3-ブロボキシプロピオン酸ブチル、3-ブロボキシプロピオン酸エチル、3-ブロボキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0017】共重合体[A]の製造に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシビラート、1,1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有

機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

【0018】本発明で用いられる共重合体[A]は、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)が、通常、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であることが望ましい。Mwが 2×10^3 未満であると、得られる被膜は、現像性、残膜率などが低下したり、またバターン形状、耐熱性などに劣ることがあり、一方 1×10^5 を超えると、感度が低下したりバターン形状に劣ることがある。

【0019】重合性化合物[B]

本発明で用いられる重合性化合物[B]としては、単官能、2官能または3官能以上の(メタ)アクリレートが、重合性が良好であり、得られるスペーサーの強度が向上する点から好ましく用いられる。

【0020】上記単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-101、同M-111、同M-114(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD TC-110S、同TC-120S(日本化薬(株)製)、ビスコート158、同2311(大阪有機化学工業(株)製)が挙げられる。

【0021】上記2官能(メタ)アクリレートとしては、例えばエチレングリコール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD HDDA、同HX-220、同R-604(日本化薬(株)製)、ビスコート260、同312、同335HP(大阪有機化学工業(株)製)などが挙げられる。

【0022】上記3官能以上の(メタ)アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)フォスフェート、ベンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-309、同M-400、同M-40

5. 同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060（東亜合成化学工業（株）製）、KAYARAD TMPTA、同DPHA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120（日本化薬（株）製）、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400（大阪有機化学工業（株）製）などが挙げられる。これらの単官能、2官能または3官能以上の（メタ）アクリレートは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0023】重合開始剤【C】

本発明で用いられる重合開始剤【C】としては、感放射線ラジカル重合開始剤、感放射線カチオン重合開始剤などを使用することができる。

【0024】これら重合開始剤の使用に際しては、放射線照射条件が酸素雰囲気下であるか、無酸素雰囲気下であるかを考慮することが必要である。放射線照射を無酸素雰囲気下で行う場合には、一般的なあらゆる種類の感放射線ラジカル重合開始剤および感放射線カチオン重合開始剤を使用することができる。一方、酸素雰囲気下で放射線照射を行うときには、感放射線ラジカル重合開始剤の種類によっては、酸素によりラジカルが失活し、感度の低下が起こり、スペーサーとなる放射線照射部分の残膜率、表面硬度などが充分に得られない場合があり、感放射線ラジカル重合開始剤を選択して使用必要がある。しかし、感放射線カチオン重合開始剤は、酸素による活性種の失活はほとんどなく、酸素雰囲気下でも、無酸素雰囲気下でも自由に使用できる。

【0025】感放射線ラジカル重合開始剤としては、例えばベンジル、ジアセチルなどの α -ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α, α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-ブロバノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オノなどのアセトフェノン類；アントラキノン、1,4-ナフトキノンなどのキノン類；フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアシンなどのハロゲン化合物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどのアシルホスフィンオキサイド；およびジ-*t*-ブチルバーオキサイドなどの過酸化物が挙げられる。

50 (5) 8

【0026】この感放射線ラジカル重合開始剤の市販品としては、たとえばIRGACURE-184、同369、同500、同651、同907、同1700、Dacour-1173、同1116、同2959、同1664、同4043（チバーガイギー社製）、KAYACURE-DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA（日本化薬（株）製）、VICURE-10、同55（STAUFFER Co.LTD製）、TRIGONALPI（AKZO Co.LTD製）、SANDORAY 1000（SANDOZ Co.LTD製）、DEAP（APJOHN Co.LTD製）、QUANTACURE-PDO、同ITX、同EPD（WARD BLEKINSOP Co.LTD製）等が挙げられる。

【0027】さらに、感放射線カチオン重合開始剤としては、例えばフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスホネート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアルセネート、フェニルジアゾニウムトリフルオロメタンスルホナート、フェニルジアゾニウムトリフルオロアセテート、フェニルジアゾニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアルセネートが挙げられる。この感放射線カチオン重合開始剤の市販品としては、例えばジアゾニウム塩であるアデカウルトラセットPP-33（旭電化工業（株）製）、スルホニウム塩であるOPTOMER SP-150、同-170（旭電化工業（株）製）、およびメタロセン化合物であるIrgacure261（チバーガイギー社製）などが挙げられる。

【0028】また、これら感放射線ラジカル重合開始剤または感放射線カチオン重合開始剤と感放射線増感剤とを併用することによって酸素による失活の少ない、高感度の感放射線性樹脂組成物を得ることも可能である。

【0029】感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の共重合体【A】、重合性化合物【B】および重合開始剤【C】の各成分を均一に混合することによって調製される。通常、本発明の感放射線性樹脂組成物は、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば共重合体【A】、重合性化合物【B】、重合開始剤【C】およびその他の配合剤を、所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性樹脂組成物を調製することができる。

【0030】本発明の感放射線性樹脂組成物は、共重合体【A】100重量部に対して、重合性化合物【B】を、好ましくは40～200重量部、より好ましくは60～150重量部、および重合開始剤【C】を、好ましくは1～50重量部、より好ましくは5～30重量部の

割合で含有している。重合性化合物〔B〕が40重量部未満の場合は得られるスペーサーの膜べりや強度の低下を生じやすく、200重量部を超える場合は得られるスペーサーの密着性が低下しやすい。また重合開始剤〔C〕の量が1重量部未満の場合は得られるスペーサーの膜べりや強度の低下を生じやすく、50重量部を超える場合は液晶中の溶出物が増加し電圧保持率が低下しやすい。

【0031】本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、共重合体〔A〕、重合性化合物〔B〕および重合開始剤〔C〕の各成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチセルソルブアセテート、エチセルソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテル、ジェチレングリコールジメチルエーテルなどのジェチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブロビルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブロビルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブロビルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ベンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブロビル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシブロビオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブロビオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブロビル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシブロビオン酸メチル、3-ヒドロキシブロビオン酸エチル、3-ヒドロキシブロビオン酸ブロビル、3-ヒドロキシブロビオン酸メチル、3-ブトキシブロビオン酸エチル、3-ブトキシブロビオン酸ブロビル、3-ブトキシブロビオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0032】これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との

反応性および塗膜の形成のしやすさから、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、エステル類およびジェチレングリコール類が好ましく用いられる。

【0033】さらに前記溶媒とともに高沸点溶媒を併用することもできる。併用できる高沸点溶媒としては、例えばN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルビロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、ヤーブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどが挙げられる。本発明の感放射線性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて上記以外に他の成分を含有していてもよい。

20 【0034】ここで、他の成分としては、塗布性を向上するための界面活性剤を挙げることができる。その市販品としては、例えばBM-1000、BM-1100（BMCHIMEI社製）、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183（大日本インキ化学工業（株）製）、フロードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431（住友シリーエム（株）製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-303、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）、エフトップEF301、同303、同352（新秋田化成（株）製）、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190（東レシリコーン（株）製）などフッ素およびシリコーン系界面活性剤が挙げられる。

【0035】その他にも、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系共重合体ポリフローNo.57、95（共栄社油脂化学工業（株）製）などが挙げられる。これらの界面活性剤は、共重合体〔A〕100重量部に対して、好ましくは5重量部以下、より好まし

くは2重量部以下で用いられる。界面活性剤の量が5重量部を超える場合は、塗布時の膜あがりが生じやすくなる。

【0036】また基体との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられ、具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。このような接着助剤は、共重合体【A】100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下の量で用いられる。接着助剤の量が20重量部を超える場合は、現像残りが生じやすくなる。また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.2 μ m程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0037】スペーサーの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物は、下地基板表面に塗布し、プレベークにより溶媒を除去することによって塗膜とすることができる。塗布方法として、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法などの各種の方法を採用することができる。また、プレベークの条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常70~90°Cで1~15分間程度である。次にプレベークされた塗膜に所定パターンマスクを介して紫外線などの放射線を照射し、さらに現像液により現像し、不要な部分を除去して所定パターンを形成する。現像方法は液盛り法、ディッピング法、シャワー法などのいずれでもよく、現像時間は通常30~180秒間である。

【0038】上記現像液としては、アルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類；エチルアミン、n-ブロピルアミンなどの1級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミンなどの2級アミン類；トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエチルアミンなどの3級アミン類；ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの3級アミン類；ビロール、ビペリジン、N-メチルビペリジン、N-メチルビロリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネンなどの環状3級アミン類；ビリジン、コリジン、ルチジン、キノリンなどの芳香族3級アミン類；テトラメチルアンモニウ

ムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒および/または界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0039】現像後、流水洗浄を30~90秒間行い、不要な部分を除去し、さらに圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、パターンが形成される。その後このパターンを、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置により、所定温度、例えば150~250°Cで、所定時間、例えばホットプレート上なら5~30分間、オーブン中では30~90分間加熱処理することにより目的とするスペーサーを得ることができる。

【0040】

【実施例】以下に合成例、実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0041】合成例1

20 冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)7重量部、ジエチレングリコールジメチルエーテル200重量部を仕込んだ。引き続きスチレン30重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシル50重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70°Cに上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体【A-1】を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固体分濃度は33.3%であり、重合体の重量平均分子量は、21,000であった(重量平均分子量はGPC(HLC-8020(東ソー(株)製)を用いて測定したポリスチレン換算分子量である)。

【0042】合成例2

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)7重量部、3-エトキシプロピオン酸エチル200重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシル50重量部、t-ブチルメタクリレート30重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70°Cに上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体【A-2】を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固体分濃度は33.5%であり、重合体の重量平均分子量は27,000であった。

【0043】合成例3

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)7重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル200重量部を仕込んだ。引き続きスチレン10重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシル45重量部、ジシクロペンタニルメタクリレート25重量部を仕込み窒素

置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70°Cに上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-3]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固体分濃度は33.5%であり、重合体の重量平均分子量は19,000であった。

【0044】合成例4

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)7重量部、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート200重量部を仕込んだ。引き続きスチレン20重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシル30重量部、p-ビニルベンジルグリシルエーテル30重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70°Cに上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-4]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固体分濃度は33.4%であり、重合体の重量平均分子量は24,000であった。

【0045】合成例5

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)7重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル200重量部を仕込んだ。引き続きスチレン25重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシル50重量部を仕込み窒素置換した後さらに1,3-ブタジエン5重量部を仕込みゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70°Cに上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-5]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固体分濃度は33.3%であり、重合体の重量平均分子量は20,000であった。

【0046】合成例6

ビロメリット酸21.8gおよびジアミノジフェニルメタン19.8gをN-メチルビロリドン374gに溶解させ、室温で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈殿させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40°Cで15時間乾燥させて、ポリアミック酸を得た。得られたポリアミック酸5gをN-メチル-2-ビロリドンに溶解させて、固体分濃度4重量%の溶液とし、この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過し、液晶配向剤溶液を調製した。

【0047】実施例1

感放射線性樹脂組成物の調製

合成例1で得られた共重合体[A-1] 100重量部(固体分)と、成分[B]としてのKAYARAD-D-PHA(日本化薬(株)製)80重量部と、成分[C]としての2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン(1rg acure 369; CIBA-GEIGY社製)25重量部とを混合し、固体分濃度が35重量%になるようにジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させた

後、孔径0.2μmのミリポアフィルタで濾過して感放射線性樹脂組成物の溶液(S-1)を調製した。

【0048】(I)スペーサーパターンの形成

ガラス基板上にスピナーを用いて、上記組成物溶液(S-1)を塗布した後、80°Cで3分間ホットプレート上でプレベークして塗膜を形成した。上記で得られた塗膜に所定パターンマスクを用いて、365nmでの強度が10mW/cm²である紫外線を30秒間照射した。この際の紫外線照射は酸素雰囲気下(空気中)で行った。次いでN-メチルビベリジン1.0重量%水溶液で25°Cで1分間現像した後、純水で1分間リーンスした。これらの操作により、不要な部分を除去し、10μm×10μmのスペーサーパターン(残し)を解像することができた。上記で形成されたスペーサーパターンをオープン中で200°Cで60分間加熱し硬化させ高さ5μmのスペーサーパターンを得た。

【0049】(II)スペーサー強度の評価

上記(I)で得られたスペーサーパターンの強度を微小圧縮試験機(MCTM-200、島津製作所製)を用いて評価した。直径50μmの平面圧子により、一定速度でスペーサーに荷重を加え(0.27gf/sec.)、スペーサーに割れ、破壊が生じたときの荷重(破壊荷重)、歪み(破壊歪み:破壊時の圧縮変位をスペーサー高(径)で割った値を%で表したもの)を測定した(測定温度:20°C)。結果を表1に示す。

【0050】(III)スペーサー断面形状の評価

上記(I)で形成したスペーサーパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。断面形状の評価基準を図1に示す。形状がAやBのように長方形あるいは台形の場合は良好(○)とし、CのようにAやBの形状とは異なることが認められたときは不良(×)とした。

(IV)耐熱変形の評価

上記(I)で形成したスペーサーパターンをオープン中、200°Cで60分加熱した。パターン高の寸法変化率が加熱前後で5%以内で断面形状に変化がない時を○、寸法変化率が5%を越える時、あるいは、パターンの断面形状が上記(III)においてA,B以外に変形したときは×とした。

【0051】(V)配向性、電圧保持率、ラビング耐性の評価

①上記組成物溶液(S-1)をITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面にスピンドル法により塗布し、80°Cで3分間ホットプレート上でプレベークして塗膜を形成した。上記で得られた塗膜に所定パターンマスクを用いて、365nmでの強度が10mW/cm²である紫外線を30秒間照射した。この際の紫外線照射は酸素雰囲気下(空気中)で行った。次いでN-メチルビベリジン1.0重量%水溶液で25°Cで1分間現像した後、純水で1分間リーンスし、圧縮室素で乾燥させた。これらの操作により、不要な部分を除去し、10μ

$10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ のスペーサーパターンを格子状に $300 \mu\text{m}$ 間隔で形成した。上記で得られたスペーサーパターンを、オープン中で 200°C で 60 分間加熱し、高さ $5 \mu\text{m}$ のスペーサーパターンを得た。

【0052】次に、液晶配向剤として AL 3046 (日本合成ゴム (株) 製) を、液晶配向膜塗布用印刷機を用いて、上記、スペーサー形成基板に塗布し、 180°C で 1 時間乾燥し、乾燥膜厚 $0.05 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。このスペーサー付き塗膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロールの回転数 500 rpm 、ステージの移動速度 1 cm/s でラビング処理を行った。この時、スペーサーパターンが基板から剥がれたり、スペーサーが削られスペーサー高が低くなった場合を不良 (X)、スペーサーに剥がれや、削れがなかった場合を良好 (O) としてラビング耐性の評価を行った。

②液晶配向剤として AL 3046 (日本合成ゴム (株) 製) を、液晶配向膜塗布用印刷機を用いて、ITO 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に塗布し、 180°C で 1 時間乾燥し、乾燥膜厚 $0.05 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。

【0053】次に、上記組成物溶液 (S-1) を上記で塗膜形成した液晶配向膜上にスピンドルコート法により塗布し、 80°C で 3 分間ホットプレート上でプレベークして塗膜を形成した。得られた塗膜に所定パターンマスクを用いて、 365 nm での強度が 10 mW/cm^2 である紫外線を 30 秒間照射した。この際の紫外線照射は酸素雰囲気下 (空気中) で行った。次いで N-メチルビペリジン 1.0 重量% 水溶液で 25°C で 1 分間現像した後、純水で 1 分間リーンし、圧縮窒素で乾燥させた。これらの操作により、不要な部分を除去し、 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ のスペーサーパターンを格子状に $300 \mu\text{m}$ 間隔で形成した。上記で得られたスペーサーパターンを、オープン中で 200°C で 60 分間加熱し、高さ $5 \mu\text{m}$ のスペーサーパターンを得た。

【0054】このスペーサー付き塗膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロールの回転数 500 rpm 、ステージの移動速度 1 cm/s でラビング処理を行った。この時、スペーサーパターンが基板から剥がれたり、スペーサーが削られスペーサー高が低くなった場合を不良 (X)、スペーサーに剥がれや、削れがなかった場合を良好 (O) としてラビング耐性の評価を行った。

③液晶配向剤として AL 3046 (日本合成ゴム (株) 製) を、液晶配向膜塗布用印刷機を用いて、ITO 膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に塗布し、 180°C で 1 時間乾燥し、乾燥膜厚 $0.05 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロールの回転数 500 rpm 、ステージの移動速度 1 cm/s でラビ

ング処理を行った。

【0055】次に、上記組成物溶液 (S-1) を上記液晶配向膜上にスピンドルコート法により塗布し 80°C で 3 分間ホットプレート上でプレベークして塗膜を形成した。上記で得られた塗膜に所定パターンマスクを用いて、 365 nm での強度が 10 mW/cm^2 である紫外線を 30 秒間照射した。この際の紫外線照射は酸素雰囲気下 (空気中) で行った。次いで N-メチルビペリジン 1.0 重量% 水溶液で 25°C で 1 分間現像した後、純水で 1 分間リーンし、圧縮窒素で乾燥させた。これらの操作により、不要な部分を除去し、 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ のスペーサーパターンを格子状に $300 \mu\text{m}$ 間隔で形成した。上記で得られたスペーサーパターンを、オープン中で 200°C で 60 分間加熱し、高さ $5 \mu\text{m}$ のスペーサーパターンを得た。

【0056】上記①、②、③で得られたスペーサー付き基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径 $5 \mu\text{m}$ のガラスファイバー入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、一対の基板を液晶配向膜面が相対するように、しかもラビング方向が直交するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶 (メルク社製、ZLI-4792) を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏向方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように張り合わせ、液晶表示素子を作成した。①、②、③で得られたスペーサー付き基板より得られたそれぞれの液晶表示素子の電圧保持率、配向性を評価した。液晶表示素子の電圧保持率は、液晶表示素子に 5 V の電圧を印加した後、回路をオープンし、 16.7 ms sec 後の保持電圧を測定することにより評価した。また、液晶表示素子の配向性評価は、電圧をオン・オフさせた時の液晶セル中の異常ドメインの有無を、偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインの認められない場合を良好 (O)、異常ドメインの認められた場合を不良 (X) と判断した。

【0057】実施例 2
実施例 1において、共重合体 [A-1] の代わりに共重合体 [A-2] を使用した他は、実施例 1 と同様にして組成物溶液 (S-2) を調製し評価した。結果を表 1 に示す。

【0058】実施例 3
実施例 1において、共重合体 [A-1] の代わりに共重合体 [A-3] を用いた他は、実施例 2 と同様にして組成物溶液 (S-3) を調製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0059】実施例 4
実施例 1において、共重合体 [A-1] の代わりに共重合体 [A-4] を用いた他は、実施例 1 と同様にして組成物溶液 (S-4) を調製し評価した。結果を表 1 に示す。

す。

【0060】実施例5

実施例1において、共重合体[A-1]の代わりに共重合体[A-5]を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-5)を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0061】実施例6

実施例1において、Irgacure369の代わりに2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド30重量部を用い、KAYARADDPHAを100重量部とした他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-6)を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0062】実施例7

実施例1において、接着助剤としてアーチクリシドキシブロビルトリメトキシシラン5重量部と界面活性剤としてBM-1000を0.05重量部加えた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-7)を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0063】実施例8

実施例1において、KAYARADDPHAの代わりにアロニックスM-450を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-8)を調製し評価した。結果

を表1に示す。

【0064】実施例9

実施例2において、現像液をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.1重量%水溶液に代えた他は実施例2と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0065】実施例10

実施例2において、現像液をN-メチルピロリジン1.0重量%水溶液に代えた他は実施例2と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0066】実施例11

液晶配向剤を合成例6で得られたポリアミック酸溶液に代えた他は、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0067】参考例1

スペーサーとして粒径5μmのミクロバールSP-205(積水ファインケミカル製)を用い圧縮試験を行った。結果を表1に示した。本発明の組成物により形成されたスペーサーパターンは、従来より使用されているビーズスペーサーに比べ、破壊荷重が大きいことがわかった。

【0068】

【表1】

	圧縮試験結果		耐熱変形	形状	ラビング耐性			電圧保持率			液晶配向性		
	破壊荷重 (g f)	破壊歪み (%)			①	②	①	②	③	③	①	②	③
実施例1	16.4	5.6	○	○	○	○	99.4	99.0	99.0	99.0	○	○	○
実施例2	17.0	6.0	○	○	○	○	99.5	99.2	99.3	99.3	○	○	○
実施例3	15.8	5.5	○	○	○	○	99.2	99.0	99.1	99.1	○	○	○
実施例4	15.5	6.1	○	○	○	○	99.3	98.9	98.8	98.8	○	○	○
実施例5	16.0	6.1	○	○	○	○	99.5	99.1	99.2	99.2	○	○	○
実施例6	16.5	5.8	○	○	○	○	99.2	99.0	99.1	99.1	○	○	○
実施例7	16.1	5.7	○	○	○	○	99.0	98.8	98.7	98.7	○	○	○
実施例8	15.9	5.9	○	○	○	○	99.3	99.1	98.9	98.9	○	○	○
実施例9	16.7	6.1	○	○	○	○	99.4	98.8	98.8	98.8	○	○	○
実施例10	16.8	5.8	○	○	○	○	99.5	99.1	99.2	99.2	○	○	○
実施例11	16.4	5.6	○	○	○	○	99.2	98.9	98.9	98.9	○	○	○
参考例1	3.1	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、表示パネル用スペーサーに要求される強度、耐熱寸法安定性を満たすと共に、ラビング耐性に優れ、液晶の電圧保持率、配向性能を低下させない表示パネルスペーサー形成材料として好適な

感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

【0070】

【図面の簡単な説明】

【図1】スペーサーの断面形状を示した説明図である。

【図1】

図1

評価	○	○	×
断面形状	A	B	C

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成14年10月23日(2002.10.23)

【公開番号】特開平11-133600

【公開日】平成11年5月21日(1999.5.21)

【年通号数】公開特許公報11-1336

【出願番号】特願平9-298329

【国際特許分類第7版】

G03F 7/033

G02F 1/1339 500

G03F 7/004 511

7/027 501

【F1】

G03F 7/033

G02F 1/1339 500

G03F 7/004 511

7/027 501

【手続補正書】

【提出日】平成14年7月12日(2002.7.1)

2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】[A] (a1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、
(a2) エポキシ基含有不飽和化合物、および
(a3) 前記(a1)および(a2)以外のオレフィン系不飽和化合物、
の共重合体、

[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、ならびに

[C] 感放射線重合開始剤

を含有することを特徴とする表示パネルスペーサー用感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物を基板に塗布し、形成された塗膜にパターンマスクを介して放射線を照射し次いでアルカリ性水溶液で現像することを特徴とする表示パネル用スペーサーの製造法。

【請求項3】請求項2に記載の方法で得られたスペーサーを具備する表示パネル。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶パネルやタッチパネルなどの表示パネル用スペーサーを形成するための材料として好適な感放射線性樹脂組成物、スペーサーの製造法および表示パネルに関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】それ故、本発明の目的は、ラビング耐性に優れ、電圧保持率、液晶配向性を低下させず、耐熱寸法安定性、強度が高いスペーサーを形成できる感光性材料である感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、本発明の上記感放射線性樹脂組成物から液晶表示パネル用スペーサーを製造する方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、本発明の上記スペーサーを備えた液晶表示パネルを提供することにある。本発明の他の目的および利点は以下の説明から明らかになろう。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、

[A] (a1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和

カルボン酸無水物（以下、「化合物（a 1）」ともい
う。）、
(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物（以下、「化合物
(a 2)」ともい。）および (a 3) 前記 (a 1) お
よび (a 2) 以外のオレフィン系不飽和化合物（以下、
'化合物 (a 3)'ともい。）の共重合体、
[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物（以
下、「重合性化合物 [B]」ともい。）、ならびに
[C] 感放射線重合開始剤（以下、「重合開始剤
[C]」ともい。）を含有することを特徴とする表示

パネルスペーサー用感放射線性樹脂組成物により達成さ
れる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2
に、本発明の上記感放射線性樹脂組成物を基板に塗布
し、形成された塗膜にバターンマスクを介して放射線を
照射し次いでアルカリ性水溶液で現像することを特徴と
する表示パネル用スペーサーの製造法によって達成され
る。また、本発明によれば、本発明の上記目的および利
点は、第3に、本発明の上記方法で得られたスペーサー
を具備する表示パネルによって達成される。